

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-269664

(43)Date of publication of application : 02.10.2001

(51)Int.Cl. C02F 1/42
 B01D 15/00
 B01D 15/04
 B01J 39/10
 B01J 39/14
 B01J 41/10

(21)Application number : 2000-323832

(71)Applicant : GODO SHIGEN SANGYO KK
 SOGO KAIHATSU KK
 YOSHIDA MITSUO

(22)Date of filing : 24.10.2000

(72)Inventor : YOSHIDA MITSUO

(30)Priority

Priority number : 2000012012 Priority date : 20.01.2000 Priority country : JP

(54) TREATMENT METHOD OF CONTAMINANT TO MAKE IT ALMOST INSOLUBLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To treat contaminated soil, etc., containing cations of harmful heavy metal, etc., and anions by a simple and economical treating method.

SOLUTION: In this method of treatment of contaminant to make it almost insoluble, the contaminant dissolving heavy metal, etc., decided by the environmental standard as harmful cations and/or anions exceeding the environmental standard is treated by using a clay having anion exchange property or hydrotalcite being a clay-like substance, mixed with the clay having cation exchange property or the bentonite being clay-like substance or a clay mineral or a zeolite as its substitute.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.01.2002
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 03.04.2007
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2007-012974
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 07.05.2007
 [Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-269664

(P2001-269664A)

(43) 公開日 平成13年10月2日 (2001. 10. 2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 2 F 1/42		C 0 2 F 1/42	G 4 D 0 1 7
B 0 1 D 15/00		B 0 1 D 15/00	N 4 D 0 2 5
	15/04	15/04	
B 0 1 J 39/10		B 0 1 J 39/10	
	39/14	39/14	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-323832(P2000-323832)	(71) 出願人	392000888 合同資源産業株式会社 東京都中央区京橋三丁目1番3号
(22) 出願日	平成12年10月24日 (2000. 10. 24)	(71) 出願人	500030699 綜合開発株式会社 千葉県茂原市六ツ野字高師野2792番の1
(31) 優先権主張番号	特願2000-12012(P2000-12012)	(71) 出願人	500030703 吉田 充夫 東京都葛飾区亀有3丁目28-1-1402
(32) 優先日	平成12年1月20日 (2000. 1. 20)	(72) 発明者	吉田 充夫 東京都葛飾区亀有3丁目28-1-1402
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100107250 弁理士 林 信之 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 汚染物質の難溶化処理方法

(57) 【要約】

【課題】 有害重金属等の陽イオン、陰イオンを含む汚染土壌等を簡便で経済的な処理法で処理する。

【解決手段】 環境基準に定める重金属等が環境基準を超えて有害な陽イオン及び／又は陰イオンとして溶出する汚染物質を、陰イオン交換性を有する粘土もしくは粘土状物質であるハイドロタルサイトと、陽イオン交換性を有する粘土もしくは粘土状物質であるベントナイトもしくはこの代替物質である粘土鉱物やゼオライトとを混合使用することを特徴とする、汚染物質の難溶化処理方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 環境基準に定める重金属等が環境基準を超えて有害な陽イオン及び／又は陰イオンとして溶出する汚染物質について、陰イオン交換性を有する粘土もしくは粘土状物質と陽イオン交換性を有する粘土もしくは粘土状物質とを混合使用することを特徴とする重金属等汚染物質の難溶化処理方法。

【請求項2】 前記陰イオン交換性を有する粘土もしくは粘土状物質をハイドロタルサイトとし、前記陽イオン交換性を有する粘土もしくは粘土状物質をベントナイトとすることを特徴とする請求項1に記載の汚染物質の難溶化処理方法。

【請求項3】 前記ベントナイトの少なくとも一部を陽イオン吸着・交換性のある粘土鉱物もしくはゼオライトと代替使用することを特徴とする請求項1～2の何れかの項に記載の汚染物質の難溶化処理方法。

【請求項4】 更にセレンを含まない汚染物質に対しては、石灰を添加使用することを特徴とする請求項1～4項の何れかの項に記載の汚染物質の難溶化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は汚染物質の浄化処理法に係り、殊に産業廃棄物・都市廃棄物・鉱工業の生産工程中に発生する汚染物質・排水・下水・残土・肥料・農薬などに起因する有害な重金属の陽イオン及び／又は陰イオンによる複合的な汚染物質の難溶化処理法に関する。

【0002】

【従来の技術】 産業の発展とあいまって、多くの化学物質が生産され、その結果人体に有害な重金属や有機化合物を含む汚染物質が不可避免的に発生するようになった。これらの物質は土壌、堆積物、汚泥、残土、鉱滓、廃棄物等の中に存在する。また、これらの物質は地質中より水中に溶出したり、或いは何らの方法によって拡散したりする。現在、これらの汚染物質については、水質汚濁防止法にもとづく地下水の水質汚濁に係る環境基準、公害対策基本法にもとづく土壌の汚染に係る環境基準として指定されている物質だけでも重金属等9物質、有機塩素化合物等14物質、その他3物質の計26物質に上っている。これらの物質のうち、重金属等のなかで水に容易に溶出するものについてはその拡散を防止することを目的として厳しい基準が設定されており、そのため当該物質の溶出抑制・難溶化や水中の有害な陽イオン・陰イオンの除去が重要な課題となっていた。

【0003】 従来から用いられてきた汚染物質の浄化・難溶化技術は大きく分けて、現地での浄化処理と処分場等への持ち出し処理に区分される。しかし、今日では処分場等の確保が極めて困難になってきたこととあいまって、持ち出し処理は極めてコストがかかり、しかも汚染の拡散につながりかねないことから、現地処理が主流と

なりつつある。現地処理のなかでも大別して次ぎの3種類の方法がある。

(1) 物理的方法 (固化、封じ込め、熱処理、洗浄、覆土、その他)

(2) 化学的方法 (キレート剤や各種薬剤による難溶化、石灰処理、その他)

(3) 物理化学的方法 (イオン交換、吸着、電気化学的処理、その他)

【0004】 これらの対策のうちで (1) が現在最も汎用されているが、この対策は当面の応急対策として有効であっても、長期にわたる劣化や破壊による漏出のリスクはまぬがれず、本質的な対策とは言えない。さらに、土地の再利用についても制限が生まれる。(2) も多用される浄化対策であるが、人工的な化学物質を用いるという点で、環境負荷を増大させるという結果につながる。特定の汚染物質に対して特定の化学処理を行うということが前提であるため、複合的な汚染サイトに対しては非常に複雑な化学処理を行わねばならず、副作用ともいべき二次的な化学反応のために適用が事実上不可能になることもあり、汎用性に難点がある。(3) は

(2) の化学的方法に比べ汎用的であるが、主として重金属の陽イオンに対して有効 (イオン交換法、吸着法、電気化学法) であるが、砒素、セレン、六価クロムといった溶出時に生成する陰イオンが対策の対象となる場合には効果が期待できない。同様の理由で、陽イオンと陰イオンの混在する組み合わせにおいても、汎用性がなくなる。このため、(2) にのべた方法を併用することが多いが、その場合 (2) の難点であるところの環境負荷が増大し、かつコストも多大となる。しかして、工業活動によって生じた人為的な汚染現場、例えば工場跡地、廃棄物処分場、ごみ焼却場などに一般的に認められる「複合的な重金属等汚染」による陽イオンと陰イオンの混在する汚染が多く、したがって、このような複合汚染の浄化対策は極めて重要な問題である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明者は従来技術におけるような制約を有さず、実施が容易であり且つ環境負荷の小さい物質による汎用性の高い浄化処理方法について種々検討した結果、本発明を完成したもので、本発明の目的は環境基準に定める重金属等が環境基準を超えて有害な陽イオン及び／又は陰イオンとして溶出する汚染物質を実施が容易であり且つ環境負荷の小さい物質による汎用性の高い処理方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨は環境基準に定める重金属等が環境基準を超えて有害な陽イオン及び／又は陰イオンとして溶出する汚染物質について、陰イオン交換性を有する粘土もしくは粘土状物質と陽イオン交換性を有する粘土もしくは粘土状物質とを混合使用

することを特徴とする重金属等汚染物質の難溶化処理方法である。特に、環境基準に定める重金属等が、環境基準を超えて有害な陽イオン及び陰イオンとして複合的に溶出する汚染物質に対して、陰イオン交換性を有する粘土もしくは粘土状物質（単に陰イオン交換性物質という）であるハイドロタルサイトと、陽イオン交換性を有する粘土もしくは粘土状物質（単に陽イオン交換性物質という）であるベントナイト・粘土鉱物・ゼオライトのいずれかもしくは複数の物質を、混合処理することによって汚染物質を同時に難溶化処理することが好ましい。即ち、本発明は陰イオン交換性に優れた物質であるハイドロタルサイトと、陽イオン吸着・交換性に優れた陽イオン交換性物質であるベントナイト・粘土鉱物・ゼオライトとを組み合わせ処理することにより、汚染物質中の重金属の陽イオン及び陰イオンの溶出を抑制し、難溶化し、環境基準を達成するのである。更に、対象が有害重金属等が陽イオン及び陰イオンとして溶存する汚染水である場合、この被処理水に陰イオン交換性を有するハイドロタルサイトと陽イオン交換性を有するゼオライト等を加え、有害重金属等のイオンをハイドロタルサイト・ゼオライト等に吸着回収して環境基準を達成するのである。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に述べる。即ち、本発明の被処理物である環境基準に定める重金属等が環境基準を超えて有害な陽イオン・陰イオンとして溶出する汚染地質とは例えば水銀、砒素、カドミウム、銅、鉛、セレン、六価クロム等の重金属イオンが環境基準を超えて溶出もしくは溶出のおそれがある汚染された地質をいうのである。具体的には被処理物とは土壌、堆積物、汚泥、残土、鉱さい、廃棄物、地層、岩盤等にとどまらず、これらの地質における地下水或いはこれらの地質の表流水もしくは排水等をも総称する。従って、本発明ではこのような汚染物を被処理物とするのである。

【0008】本発明は上記のような被処理物を、陰イオン交換性物質と陽イオン交換性物質とを混合使用する。陰イオン交換性物質としては、ハイドロタルサイトが、陽イオン交換性物質としてはベントナイトが好ましい。ハイドロタルサイト及びベントナイトが、天然鉱物として産出するものも、工業的に合成されるものの何れでも良い。ベントナイトについては少なくとも一部が他の陽イオン吸着・交換性のある粘土鉱物（モンモリロナイト、ハロイサイト、カオリン、雲母粘土鉱物）もしくはゼオライトと代替していてもよい。

【0009】ハイドロタルサイト(hydrotalcite)は、2価(Cu^{2+} , Mg^{2+} など)及び3価(Al^{3+} など)の金属元素、及び陰イオン(OH^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-}) からなり、一般化学式 $[\text{M}^{2+}_x \cdot \text{M}^{3+}_y (\text{OH})_z]^{n+} [\text{A}^{n-}]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ の形で表される2重層状結晶構造を有する水酸化物 (Layered Doubl

e Hydroxides) である（ここでMは金属元素、 A^{n-} はn価の陰イオンを示す）。蛇紋岩などの変成岩にともなって天然鉱物として産出するほか、粘土や海水など天然の材料を原料として合成できることが知られている。ハイドロタルサイトの特徴の一つは、その結晶中の陰イオン (CO_3^{2-} 等) が陰イオン交換性をもつ事である。この交換性陰イオンは、外部からもたらされる陰イオンと交換して、有害な陰イオンをハイドロタルサイト内に固定する働きをする。従って、環境基準に定められている有害重金属のうち溶出時に陰イオンとして存在する砒素(AsO_4^{3-})、六価クロム (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)、セレン (SeO_4^{2-}) といった物質や、濃度によっては有害性が懸念されているフッ素イオン(F^-)、硝酸イオン(NO_3^-)、リン酸イオン(PO_4^{3-})、硫酸イオン(SO_4^{2-}) といった陰イオンをイオン交換して固定することに応用できる。また、結晶構造中に OH^- を含むため、アルカリ化剤としての性質を有し、酸を中和する性質があるため、中和作用によって酸性環境で溶出しやすくなる重金属類の溶出を抑制することにも用いることができる。

【0010】なお、対象が強酸性でハイドロタルサイトのみでは中和・pH調整が困難な場合、必要に応じて石灰を投入しても良い。この場合、石灰は金属陽イオンと反応して難溶性の水酸化物を形成するという利点、ハイドロタルサイトへの触媒効果としてイオン交換性がより活発になるという利点を併せ持つ。しかし、セレンやシアンなど、アルカリ性の環境下で条件によっては溶出が活発になる物質が含まれる場合は、石灰の添加は避けるべきである。

【0011】ベントナイト (bentonite) は、層状の結晶構造を持つ粘土鉱物であるモンモリロナイトを主成分とし、石英・クリストバライト・ゼオライト・長石・他の粘土鉱物などを含む天然粘土状物質の総称であり、モンモリロナイトの層間イオンの種類によりNa型と、Ca型またはMg型がある。このうちNa型は膨潤性が強い。ベントナイトの陽イオン吸着・交換性は、その中に含まれるモンモリロナイトなど粘土粒子表面の負の電荷、及び正の電荷をもつ層間イオンの陽イオン交換性に起因する。この負の電荷による吸着及び陽イオン交換は、環境基準に定められている有害重金属等のうち水への溶出時に一般に陽イオンとして存在するカドミウム(Cd^{2+})、鉛(Pb^{2+})、水銀(Hg^{2+}) といった物質や、他の金属陽イオンの物理化学的固定処理に適用することができ、これらの有害金属イオンはベントナイトによって吸着・イオン交換されて固定され、難溶化するのである。すでに述べたように、ベントナイト中には少量のゼオライト(zeolite)が含まれていることがあるが、このゼオライトそのものにも顕著な陽イオン交換性が従来より知られており、よってベントナイトの一部をゼオライトと代替することができる。ゼオライトは、化学的にはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の結晶性含水アルミノケイ酸塩であ

り、分子レベルの微細な孔を発達させる結晶構造を呈する物質で、モルデナイトやクリノプチロライトなどはわが国から豊富に産出する天然鉱物としても知られる。天然ゼオライトは $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{Al}_{x+y}\text{Si}_{z-w}\text{O}_{2z}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ の一般化学式で表現される。またゼオライトは粘土など天然の材料から工業的に容易に合成される物質としても知られ、一般に $\text{M}_x\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ の化学式で表現される（ここでMは金属元素をさす）。ゼオライトの特徴の一つはその陽イオン交換性にあり、上記化学式中のNa、Caなどアルカリ金属・アルカリ土類金属が交換性の陽イオンとして存在している。この交換性陽イオンは、外部からもたらされる陽イオンと交換して、有害な陽イオンをゼオライト内に固定する働きをする。従って、環境基準に定められている有害重金属等のうち水への溶出時に一般に陽イオンとして存在するカドミウム (Cd^{2+})、鉛 (Pb^{2+})、水銀 (Hg^{2+}) といった物質や、他の金属陽イオンの物理化学的固定処理に適用することができ、これまでも多くの実践例がある。

【0012】本発明による汚染物質、即ち、汚染地質及び汚染水の実際の処理実施方法について説明する。浄化処理にあたってのハイドロタルサイトとベントナイトとの混合・投入量は、汚染の質と量、汚染地質（汚染の場）の性状によって異なる。そのため処理を実施するにあたっては、まず汚染されている対象である被処理物、被処理水の性状の把握、汚染物質の種類と濃度、分布範囲、汚染源及び汚染機構の特定が不可欠である。汚染対策にあたってはこの事前調査にもとづきハイドロタルサイト、ベントナイト、またはこれらの代替物質であるゼオライト、粘土鉱物等の種類と量を決定する。汚染濃度及び対象物質の物理的・化学的性質にもよるが、対策処理しようとする汚染された物質（土または水）の重量に対して5から30%が適正な混合率である。決定した内容に従って、サンプルを用いて浄化処理を実験室内で実施し、この内容による処理効果を検証する。

【0013】処理効果の目標は、土壌・堆積物・汚泥・残土・鉱さい・廃棄物においては、公定法溶出試験に定める方法によって土壌の環境基準を満たすこととする。また、地下水・表流水・排水においては公定法に定める

方法によって水質基準もしくは排水基準を満たすこととする。汚染物質が汚染土である場合はハイドロタルサイトとベントナイトまたはこれらの代替物質との混合はバックホー、自走式混合機、ミキシングプラントを用いて現地混合し、原位置に埋め立てる。天水等の水の浸潤による養生を約1ヶ月行い、その後試料を採取し公定法において効果確認の溶出試験を実施する。排水など汚染水の浄化対策を目的とする場合は、ハイドロタルサイトとゼオライトの投入が物理的性状からみて妥当であり、これらを条件に応じて処理池、揚水槽に投入し、処理すべき水が水質基準を満たしていることを確認して公共水域に排出する。なお、投入したハイドロタルサイト・ゼオライト等のイオン交換能力が低下した場合は、既存のハイドロタルサイト・ゼオライト等を回収除去し、酸による洗浄後リサイクルできるほか、新たなハイドロタルサイト・ゼオライト等を投入するものとする。

【0014】

【実施例】次に実施例により本発明を更に具体的に説明する。まず、試薬によって2.0mg/lの濃度を有する標準的な汚染水を調整した。汚染物質として用いたのは、水銀、砒素、カドミウム、銅、鉛、亜鉛、セレン、六価クロムであり、土壌の環境基準によって厳しく規制されている全ての有害重金属（砒素は厳密には重金属ではないが、便宜上一括した。以下同様。）を包括している。このうち砒素、クロム、セレンについては陰イオン (AsO_4^{3-} , (CrO_4^{2-} , ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, (SeO_4^{2-}) の形態で溶出するよう調整した。このような汚染水は重金属汚染土の分布地においてしばしば認められるものである。

【0015】この汚染水に対してハイドロタルサイト・ベントナイト・ゼオライト（モルデナイトを使用）・石灰をそれぞれ別々の組み合わせで重量比10%づつ加えてよく混合し吸着・イオン交換をはかり、それぞれの上澄み液における重金属の濃度分析を行った。なお、石灰によるpH調整を行う場合はpH9.2のアルカリ性となるようにした。その結果を表1に示した。

【0016】

【表1】

7
重金属等の処理結果 (*は陰イオンとして溶出しうる物質、単位 mg/l)

添加・混合物質	鉛	亜鉛	六価クロム*	銅	水銀	砒素*	セレン*
未処理	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ベントナイトのみ	不検出	不検出	1.00	不検出	不検出	0.081	1.70
ゼオライトのみ	不検出	不検出	0.82	不検出	不検出	0.084	1.10
ベントナイト+ゼオライト	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	0.061	0.061
ベントナイト+ゼオライト+石灰	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	0.062	0.040
ゼオライト+ゼオライト	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	0.042	0.077
ゼオライト+ゼオライト+石灰	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	0.062	0.060

【0017】各汚染物質（重金属）の濃度が低いものほど、その物質に対してイオン交換及び吸着による難溶化が混合後働いたことを示している。表1の結果から明らかなようにいずれの混合処理後においても多かれ少なかれ有害重金属類の濃度の低減（難溶化）が認められるが、以下のような特徴を有する。

(1) ベントナイトもしくはゼオライトの単体混合のみでは陽イオンには有効であっても、陰イオンとして存在しうる有害重金属（六価クロム、砒素、セレン）への吸着・イオン交換能力が乏しいのに対して、本発明で提示したハイドロタルサイトとベントナイトもしくはゼオライトの混合処理においては、陰イオン・陽イオンの双方に対して効果的（すなわち汎用的）である。

(2) 汎用的な難溶化効果が認められたハイドロタルサイトとベントナイトもしくはゼオライトの混合処理のうち、ハイドロタルサイトとベントナイトの混合処理の方がセレンを含む有害重金属の難溶化に対してより効果的である。

(3) ハイドロタルサイトとベントナイトもしくはゼオライト混合処理における石灰の添加によるアルカリ化 *

* は、砒素及び水銀の難溶化に対してはわずかながら効果を有するが、セレンに対しては逆効果（溶出が増大する）である。従って、汚染対策の対象がセレンを含有する場合、石灰の添加は適切ではない。

20 【0018】以上の結果、本発明によるハイドロタルサイト・ベントナイト及びその代替物質による混合処理法によって、有害重金属の陰イオン及び陽イオンの吸着・イオン交換による固定及び難溶化が可能であり、とりわけハイドロタルサイト・ベントナイトの混合処理法が、最も汎用的かつ効果的であることが確認できた。

【0019】

【発明の効果】本発明による有害重金属イオンの難溶化処理法は、従来極めて困難であった陰イオン・陽イオンの複合的な汚染土・水に対して、基本的には陰イオン交換性と陽イオン交換性を有する2種類の粘土鉱物もしくは粘土状物質を混合して処理するだけなので、実施が大変容易である。また、いずれも天然に産出する鉱物であり環境負荷が小さく、且つ工業的にも容易に合成されているため経済的にも安価である、という利点を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
B01J 41/10

識別記号

F I
B01J 41/10

テマコード(参考)

Fターム(参考) 4D017 AA01 BA13 CA05 CA17 DA07
4D025 AA09 AB21 AB22 AB23 AB24
AB25 AB26 AB27 AB28 BA03
BA05 DA02